

4. W2608-01

NOVEL TRISPHENOL DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6107577
Publication date: 1994-04-19
Inventor: MASUDA TORU; others: 01
Applicant: HONSYU KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: C07C39/16; C07C37/20
- european:
Application number: JP19920256858 19920925
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP6107577

PURPOSE: To provide a novel compound useful as an antioxidant, a disinfectant, a raw material for epoxy resins, etc.,

CONSTITUTION: The compound of formula I ($R<1>$ is 1-10C alkyl; $R<2>$ is H, 1-10C alkyl). For example, 4,4',4''-ethylidyne tris-2-methylphenol. The compound of formula I is obtained e.g. by reacting p-hydroxyacetophenone with an excessive amount of an alkylphenol compound having 1-10C alkyl groups in the presence of an acid catalyst and subsequently converting the produced compound of formula II with the remaining alkylphenol compound into the perfectly nucleus-alkylated trisphenol derivative.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Page Blank (usp 11)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107577

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C07C 39/16	8930-4H	
37/20		
// B01J 27/08	X 9342-4G	
C07B 61/00	300	

審査請求 未請求 請求項の数4 (全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-256858

(22) 出願日 平成4年(1992)9月25日

(71) 出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区八重洲1丁目5番3号

(72) 発明者 増田 透

和歌山県和歌山市善明寺727-59

(72) 発明者 山崎 研三

和歌山県和歌山市餌差町2丁目12番地

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

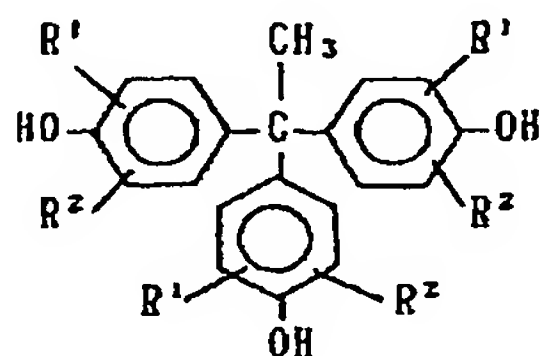
(54) 【発明の名称】 新規なトリスフェノール誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 すべてのフェノール核に同じアルキル基を有するトリスフェノールエタン型の新規なトリスフェノール誘導体を提供することにある。

【構成】 一般式 (I)

【化1】



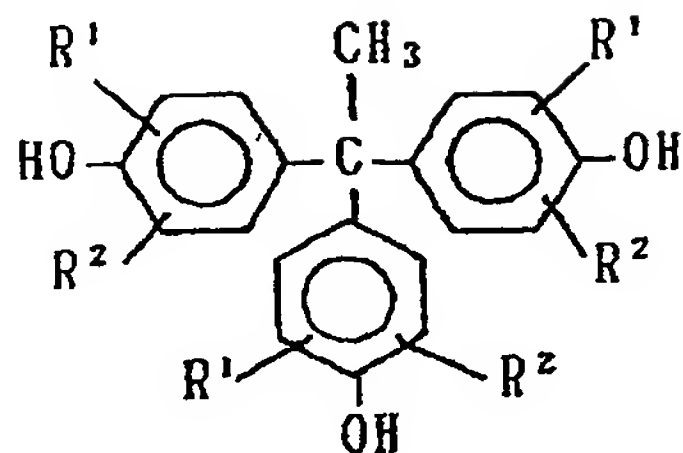
(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされるすべてのフェノール核にアルキル基を有するトリスフェノール誘導体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】

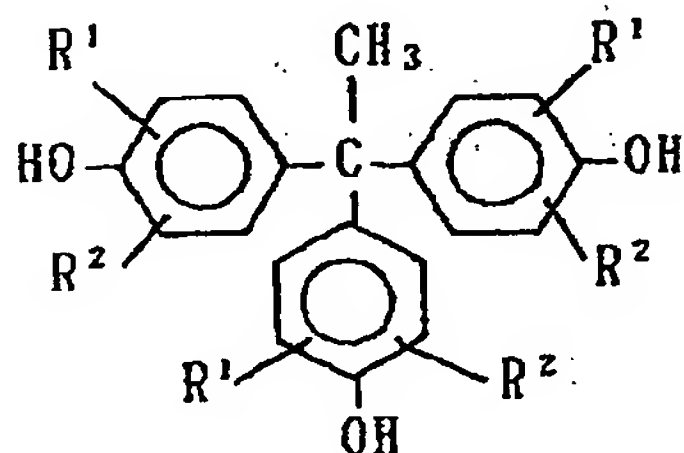


(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされるすべてのフェノール核にアルキル基を有するトリスフェノール誘導体。

【請求項2】 4,4',4''-エチリジントリス-2-メチルフェノール。

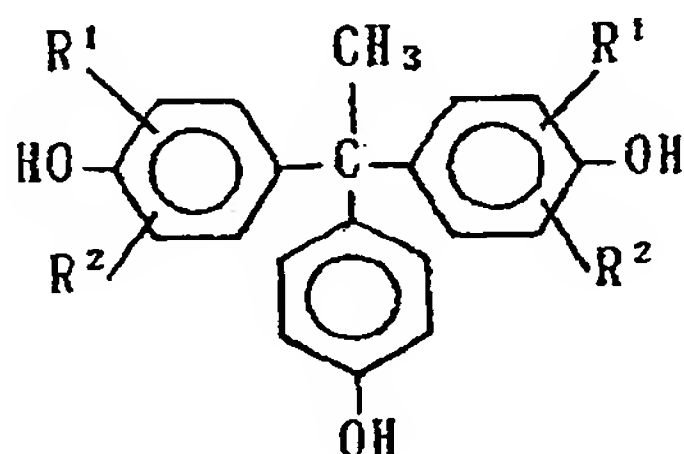
【請求項3】 一般式 (I)

【化2】



(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされるすべてのフェノール核にアルキル基を有する完全アルキル置換トリスフェノール誘導体の製造方法であつて、酸触媒の存在下にp-ヒドロキシアセトフェノンに過剰量の炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルフェノール類を反応させ、一般式 (II)

【化3】



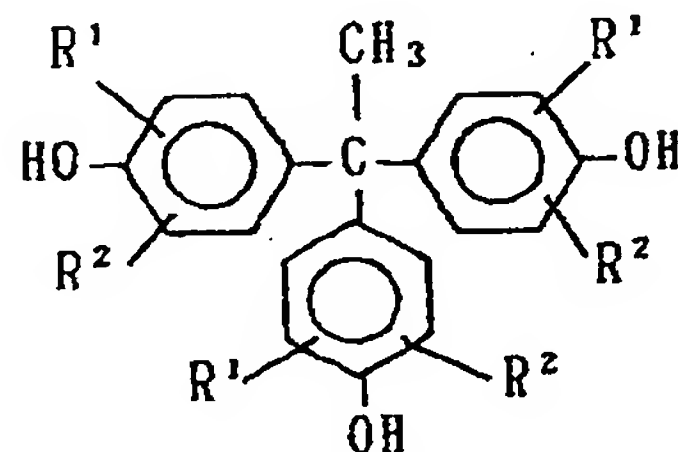
(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされる一部のフェノール核にアルキル基をもたない不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を生成させ、次いで、余剰の前記アルキルフェノール類によつて上記不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体に変換化することを特徴とす

2

るトリスフェノール誘導体の製造方法。

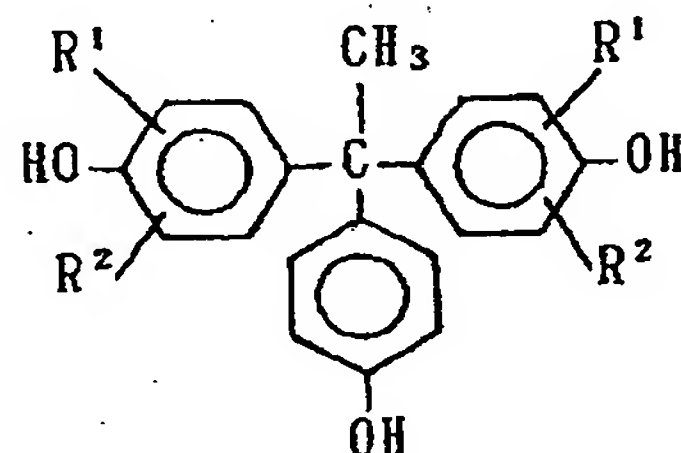
【請求項4】 一般式 (I)

【化4】



(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされるすべてのフェノール核にアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体と一般式 (II)

【化5】



(式中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、相互に同じでも、異なつていてもよい。) で表わされる一部のフェノール核にアルキル基をもたない不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体との混合物の製造方法であつて、酸触媒の存在下にp-ヒドロキシアセトフェノンに過剰量の炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルフェノール類を反応させて、前記一般式 (II) で表わされる不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を生成させ、次いで、余剰の前記アルキルフェノール類によつて上記不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体の一部を完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体に変換化することを特徴とするトリスフェノール誘導体の混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【産業上の利用分野】 本発明は、新規なトリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体及びその製造方法に関し、特に、すべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体及びその製造方法に関する。

【0002】 更に、本発明は、上記すべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体と一部のフェノール核にアルキル基をもたないトリスフェノールエタン型の不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体との混合物の製造方法に関する。本発明において、完

50

全核アルキル置換トリスフェノール誘導体とは、すべてのフェノール核が少なくとも一つのアルキル基を有するトリスフェノール誘導体をいうが、すべての核置換可能位置がアルキル置換されている必要はない。同様に、本発明において、不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体とは、一つのフェノール核がアルキル基をもたないトリスフェノール誘導体をいう。

【0003】本発明によるそのようなトリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体は、封止材料、積層材料、電気絶縁材料等に用いられるエポキシ樹脂の原料、エポキシ樹脂の硬化剤、感熱記録に用いられる顕色剤や退色防止剤、電子材料の原料等として有用であり、更に、酸化防止剤、殺菌剤、防菌防カビ剤等の添加剤としても有用である。

【0004】

【従来の技術】従来、例えば、特開平 1 - 3 1 1 0 4 0 号公報や特公昭 6 4 - 8 3 0 3 5 号公報のほか、J. Chem. Soc., 985-989 (1954) 等に記載されているように、種々のトリスフェノール誘導体やその製造方法、用途等が提案されている。このようなトリスフェノール誘導体は、一般に、酸触媒の存在下、芳香族アルデヒド又は芳香族ケトンと過剰量のフェノール類との脱水縮合反応によつて得ることができ、従来、フェノール核にアルキル基等を有する種々の核置換トリスフェノール類が提案されている。

【0005】例えば、特公昭 6 4 - 8 3 0 3 5 号公報には、2, 6 - キシレノールとサリチルアルデヒドとの反応によつて、トリスフェノールメタン型の 4, 4', 4'' - メチリデントリス (2, 6 - ジメチルフェノール) を得ることができることが開示されている。しかしながら、トリスフェノールエタン型であつて、すべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体は、従来、知られていない。また、その出発原料として、高価なアルキル置換 4 - ヒドロキシアセトフェノンを用いることなく、比較的低廉な p - ヒドロキシアセトフェノンを用いる製造方法は知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、トリスフェノール誘導体における上述した問題点に鑑みてなされたものであつて、すべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】更に、本発明は、上記すべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体と一部のフェノール核にアルキル基をもたない不完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体との混合物の製造方法を提供することをも目的とす

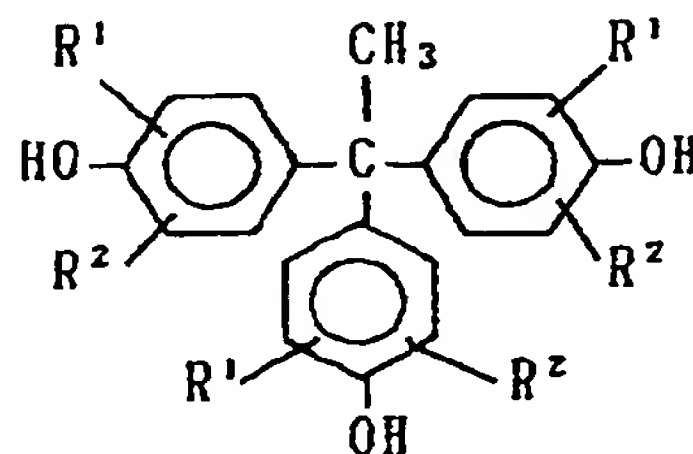
る。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による新規なトリスフェノール誘導体は、一般式 (I)

【0009】

〔化 6〕

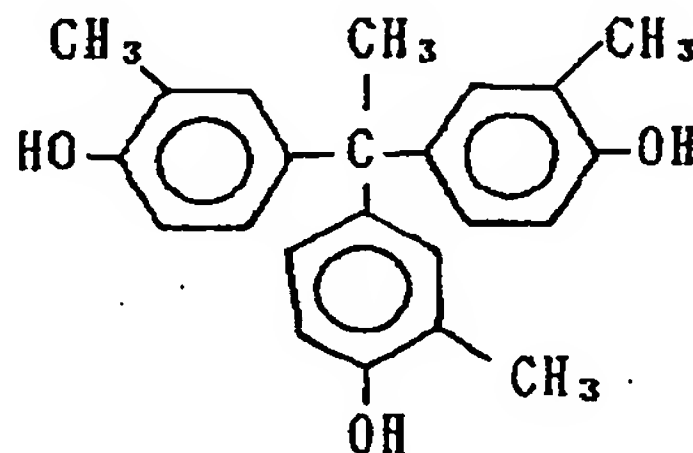


【0010】(式中、R' は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、R' は水素又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。) で表わされるすべてのフェノール核に同じアルキル基を有する完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体である。本発明においては、上記アルキル基は、好ましくは、炭素数 1 ~ 6 であり、より好ましくは 1 ~ 4 であり、特に、1 又は 2 が好ましい。

【0011】特に、本発明によるこのようなトリスフェノール誘導体の好ましい代表例として、下記式

【0012】

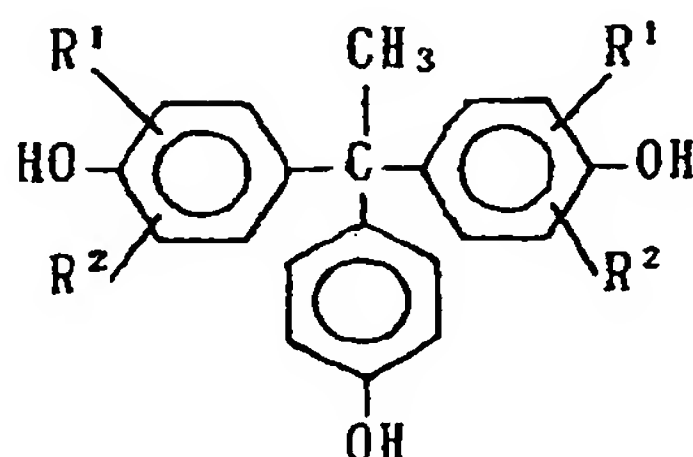
〔化 7〕



【0013】で表わされる 4, 4', 4'' - エチリジントリス - 2 - メチルフェノールを挙げることができる。かかる本発明による完全核アルキル置換トリスフェノールエタン型のトリスフェノール誘導体は、本発明に従つて、酸触媒及び助触媒の存在下に p - ヒドロキシアセトフェノンと過剰量のアルキルフェノール類とを反応させて、先ず、一般式 (II)

【0014】

〔化 8〕



【0015】(式中、R' 及び R' は前記と同じである。) で表わされる一部のフェノール核にアルキル基をもたな

い不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を得、次いで、得られた反応混合物液中の酸触媒を部分中和した後、更に反応を進めることによつて、余剰の未反応の前記アルキルフェノール類によつて、上記一般式 (II) で表わされる不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体において、フェノール核交換反応（即ち、アルキルフェノール核によるフェノール核との交換反応）を起こさせ、かくして、前記一般式 (I) で表わされる目的とする完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を生成させる。

【0016】そこで、かかる目的とする完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を得られた反応混合物から分離するには、反応終了後、前記アルキルフェノール類のうちの未反応分と上記一般式 (II) で表わされる不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体においてフェノール核交換反応によつて生成したフェノールを蒸留にて除去し、その蒸留残渣に芳香族炭化水素と脂肪族ケトンとからなる混合溶剤を加えて溶解させ、水洗後、冷却して、目的とするトリスフェノール誘導体を上記混合溶剤から晶析させればよい。

【0017】本発明において、上述した反応において、アルキルフェノール類としては、例えば、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール等を挙げることができる。アルキル基の置換位置は特に限定されるものではない。これらアルキルフェノールのなかでは、本発明においては、特に、*o*-クレゾールが好ましく用いられる。本発明においては、かかるアルキルフェノール類は、*p*-ヒドロキシアセトフェノンに対して少なくとも2倍モルが用いられ、好ましくは、2～30倍モルの範囲で、特に好ましくは5～20倍モルの範囲で用いられる。

【0018】本発明において、酸触媒としては、塩化水素ガス又は塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を好ましい例として挙げることができる。特に、塩化水素ガスが好ましく用いられる。このような酸触媒は、例えば、塩化水素ガスの場合であれば、*p*-ヒドロキシアセトフェノン100重量部に対して、10～100重量部、好ましくは30～60重量部の範囲で用いられる。助触媒としては、例えば、炭素数1～18のメルカプタン、硫化水素、チオフェノール、チオ酸、ジアルキルサルファイド等の無機又は有機イオウ化合物を挙げることができる。このような助触媒は、通常、*p*-ヒドロキシアセトフェノンに対して、0.01～0.2倍モル、好ましくは、0.05～0.1倍モルの範囲で用いられる。

【0019】本発明によるトリスフェノール誘導体は、前述したように、酸触媒及び助触媒の存在下に *p*-ヒド

ロキシアセトフェノンと過剰量のアルキルフェノール類とを反応させて、先ず、一般式 (II) で表わされる不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体を得る前段の反応に引き続いて、反応液中の酸触媒を部分中和した後、更に、余剰の未反応の前記アルキルフェノール類による上記一般式 (II) で表わされる不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体の完全核アルキル置換物への変換反応としての後段の反応からなる2段の反応によつて得ることができる。

10 【0020】上記前段の反応は、通常、常温乃至80℃、好ましくは30～50℃の温度にて、10～40時間程度行なう。典型的な例によれば、反応は、約40℃で塩化水素ガスを吹き込みながら、攪拌しつつ、20時間程度行なう。この前段の反応終了後、酸触媒は水酸化ナトリウム等のアルカリによつて、50～90%、好ましくは70～80%を部分中和し、この後、残余の酸触媒にて後段の核アルキル化反応を行なう。

20 【0021】この後段の反応は、40～80℃、好ましくは60～70℃の温度にて攪拌下、1～10時間程度、通常、2時間程度行なう。この後段の反応の終了後、得られた反応混合物に水酸化ナトリウム等のアルカリを加えて、pH5～7まで中和し、水層を分液除去する。この後、減圧蒸留によつて未反応のアルキルフェノール類と前記フェノール核交換反応によつて生成したフェノールを留去し、その蒸留残渣に芳香族炭化水素と脂肪族ケトンとからなる混合溶剤を加えて、蒸留残渣を溶解させ、得られた溶液をイオン交換水にて水洗脱塩した後、冷却して、目的とするトリスフェノール誘導体を晶析させる。

30 【0022】上記晶析溶剤として用いる芳香族炭化水素と脂肪族ケトンとの混合溶剤は、晶析条件及びプロセス経済性等を考慮して、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等が好ましく用いられ、脂肪族ケトンとしては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等が好ましく用いられる。従つて、本発明においては、上記晶析溶剤として、例えば、トルエン-メチルエチルケトン、トルエン-ジイソブチルケトン、トルエン-メチルイソブチルケトン、キシレン-メチルエチルケトン、キシレン-ジイソブチルケトン、クメン-メチルイソブチルケトン、クメン-メチルエチルケトン、クメン-ジイソブチルケトン等が好ましく用いられる。

40 【0023】かかる芳香族炭化水素と脂肪族ケトンとからなる晶析溶剤において、その割合は、芳香族炭化水素/脂肪族ケトン重量比にて、通常、10/1から1/1の範囲であり、好ましくは5/1から2/1の範囲である。このような晶析溶剤は、蒸留残渣100重量部に対して、通常、50～500重量部、好ましくは100～200重量部の範囲で用いられる。

50 【0024】

【発明の効果】本発明によるトリスフェノール誘導体は、すべてのフェノール核に同じアルキル基を有しているため、一部のフェノール核にアルキル基をもたない不完全核アルキル化トリスフェノール誘導体に比べて、有機溶剤に対する溶解度が高く、種々の樹脂原料として有用である。

【0025】また、本発明による上記完全核アルキル化トリスフェノール誘導体の製造において、p-ヒドロキシアセトフェノンの仕込みモル比を変更することによつて、本発明による完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体と一部のフェノール核にアルキル基をもたない不完全核アルキル置換トリスフェノール誘導体との任意の割合の混合物を得ることができる。

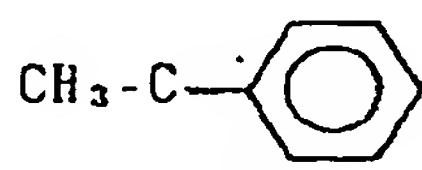
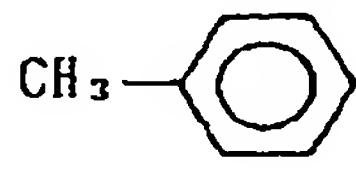
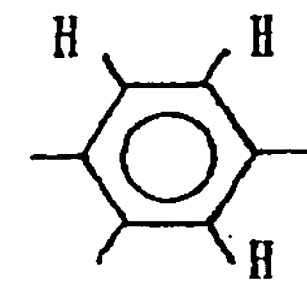
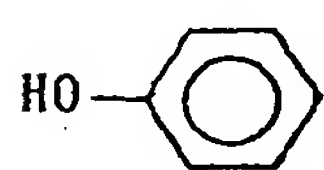
【0026】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

温度計、冷却器、塩化水素ガス吹き込み管及び攪拌器を備えた1リットル容量の四つ口フラスコにo-クレゾール270g、p-ヒドロキシアセトフェノン34.0g及びエチルメルカプタン0.9gを仕込み、溶液とし、これに塩化水素ガスを吹き込みながら、40℃で20時間反応させた。

【0027】反応終了後、16%水酸化ナトリウム水溶液にて反応液中の酸触媒の80%を中和した後、70℃で2時間、後段の反応を行なつて、余剰の未反応のo-クレゾールと核置換反応を行なつた。この後段の反応の終了後、16%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、水層を分離した。得られた油層327gを常圧乃至10mmHgの減圧下に蒸留して、水、フェノール及びo-クレゾールを除去した。得られた蒸留残渣83.6gにトルエ

帰属	δ (ppm)
	1.92
	2.01
	6.56, 6.70
	8.96

【0030】実施例2

p-ヒドロキシアセトフェノンの仕込み量を17.0gとした以外は、実施例1と同様に反応を行ない、トルエン

ン100.3g及びメチルイソブチルケトン25.1gの混合溶剤を加えて溶解させた。イオン交換水83.6mlにて2回洗浄した後、冷却して、結晶を析出させた。これを濾別し、乾燥して、目的とする4,4',4"-エチリジントリス-2-メチルフェノールの白色結晶51.6g(純度90%)を得た。収率は、仕込みp-ヒドロキシアセトフェノン基準にて60%であつた。更に、メタノールから再結晶を行なつて、純度99%の結晶を得た。

【0028】このようにして得た4,4',4"-エチリジントリス-2-メチルフェノールの融点、元素分析値、赤外線吸収スペクトル(KBr法)、マススペクトル及びプロトン核磁気共鳴スペクトル(重アセトン溶媒中、60M)を下に示す。

融点 193.4℃

元素分析値 ($C_{23}H_{24}O_3$ として)

	C	H	O
実験値 (%)	80.5	6.7	12.8
計算値 (%)	79.3	6.9	13.8

赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})

OH: 3100-3550

Aromatic H: 1500

ν_{CH_3} : 2970

ν_{CH_3} : 2825

ν Aromatic H: 3025

マススペクトル

親ピーク (m/e): 348

フラグメントピーク: 333, 241, 133

プロトン核磁気共鳴スペクトル

【0029】

【表1】

プロトン数	開裂状態
3	一重線
9	一重線
9	多重線
3	一重線

とメチルイソブチルケトンとの混合溶剤からの再結晶による精製のみにて、純度98%の結晶を得た。

実施例3

p-ヒドロキシアセトフェノンの仕込み量を 68 g とした以外は、実施例 1 と同様に反応を行ない、トルエンと

メチルイソブチルケトンとの混合溶剤からの再結晶による精製によつて、純度 65 % の結晶を得た。